

Octrooiraad



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8902092**

⑲ NL

- ⑤4 **Materiaal op basis van een van polymeriseerbare eindgroepen  
voorzien polyfenyleenether.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>8</sup>: C08G 65/48, C08J 5/18, H05K 1/03.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v.  
Am.
- ⑦4 Gem.: Mr.Ir. F. Grever  
Postbus 117  
4600 AC Bergen op Zoom.

- ②1 Aanvraag Nr. 8902092.
- ②2 Ingediend 18 augustus 1989.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 18 maart 1991.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende  
beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

General Electric Company te Schenectady, New York, Verenigde Staten van Amerika

Aanvraagster noemt als uitvinders: R.W. Avakian, Ch. Bailly, P. Eijsbouts, H. Ingelbrecht en I. Mamalis.

Materiaal op basis van een van polymeriseerbare eindgroepen voorziene polyfenyleenether.

Polyfenyleenethers hebben, zoals bekend, vele waardevolle eigenschappen, zoals een hoge verwekingstemperatuur, een lage dielektrische verliesfaktor en een goede ductiliteit. Hun bestandheid tegen oplosmiddelen laat echter enigszins te wensen over. Dit maakt het moeilijk polyfenyleenethers toe te passen als platen voor gedrukte bedradingen, omdat de plaat daarbij vóór de benodigde laminering met koper, vaak door een reinigingsbad van gechloreerd oplosmiddel gevoerd moet worden. Het is derhalve gewenst om een gemodificeerde polyfenyleenether te verschaffen, die enerzijds zijn gunstige eigenschappen behouden heeft en anderzijds een betere bestandheid tegen oplosmiddel bezit.

Onder "polyfenyleenethers" worden hier niet alleen polymeren verstaan als beschreven in bijv. de Amerikaanse octrooischriften no. 3.306.874 en 3.306.875 van Allan S. Hay of van de Amerikaanse octrooischriften no. 3.257.357 en 3.257.358 van Gelu Stoeff Stamatoff, maar ook de overwegend uit fenyleenethereenheden opgebouwde copolymeren.

Het is bekend om polyfenyleenethers na hun bereiding aan verdere omzetting te onderwerpen. Zo beschrijft EP-A-54140 de bereiding van een polyfenyleenether, die gesubstitueerd is door een groep, die gemakkelijk beschikbaar is voor entpolymerisatie, in het bijzonder een isopropylgroep. Hierop kan vervolgens styreen of methylmethacrylaat gepolymeriseerd worden onder vorming van een entcopolymeer. De eindstandige hydroxylgroepen van de polyfenyleenether zijn hierbij echter niet betrokken. Volgens EP-B-172516 worden eveneens entcopolymeren bereid, waarbij polyfenyleenether als het entingsmonomeer gebruikt wordt en de hoofdketen een copolymeer van een styreen en een acrylonitrile is. In de uitvoeringsvoorbeelden maakt de polyfenyleenether steeds minder dan 50 gew.% van het totale polymeer uit. De polyfenyleenether wordt hierbij aan een chloormethylgroep van het copolymeer gebonden of eerst omgezet met een chloormethylstyreenderivaat, waarna op deze wijze de van een eindgroep voorziene polyfenyleenether gecopolymeriseerd wordt met het nitrilemonomeer. In beide gevallen ontstaat dus een entcopolymeer.

8 8 1 1 1 1

In de praktijk wordt polyfenyleenether wel van eindgroepen voorzien met behulp van trimellietzuuranhydride. Verknoping van de polyfenyleenether is hierbij niet aan de orde.

De uitvinding berust op het inzicht, dat wanneer men de polyfeny-  
 5 leenether voorziet van een eindgroep afgeleid van een onverzadigd zuur van de acrylzuurreeks, het van de eindgroep voorziene produkt nog praktisch ongewijzigde eigenschappen bezit, maar bij verhitting een polymerisatiereactie aangaat, die aanleiding geeft tot ketenverlenging, vertakking en/of verknoping, waardoor de beoogde bestandheid tegen oplos-  
 10 middel verkregen wordt.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een materiaal op basis van een van polymeriseerbare eindgroepen voorziene polyfenyleenether, dat tot kenmerk heeft, dat de verknoopbare eindgroep een rest van een eventueel gesubstitueerd acrylzuur is.

15 De overige eigenschappen van de polyfenyleenether, die deze juist zo geschikt maken voor platen voor gedrukte bedrading blijven bij de invoering van eindgroepen en de polymerisatie behouden.

De invoering van de acrylrest of gesubstitueerde acrylrest aan de eindstandige hydroxylgroepen van de polyfenyleenether kan zonodig met  
 20 het zuur zelf geschieden, maar geschiedt bij voorkeur met een reactief derivaat daarvan, in het bijzonder het zuurchloride. Hierbij verdienen de meest eenvoudige verbindingen van deze reeks, namelijk acryloylchloride en methacryloylchloride de voorkeur, zodat de eindgroepen of bij voorkeur een rest van acryl- of methacrylzuur is.

25 Een gebruikelijke vormbehandeling bij hoge temperatuur, bijv. persen of extruderen, veroorzaakt de verdere reactie en maakt het produkt bestand tegen oplosmiddel. In plaats daarvan is het ook mogelijk het van eindgroepen voorziene produkt uit een oplossing tot een film te gieten en vervolgens de film bij matige temperatuur te harden, bijv. met behulp  
 30 van peroxiden of UV-straling. Hierbij verkrijgt men dan een zeer taaie, maar nog strekbare film met hoog molecuulgewicht, die niet op andere wijze verkregen kan worden.

Opgemerkt wordt nog, dat het materiaal van de uitvinding bovendien een of meer voor dergelijke materialen gebruikelijke toeslagstoffen kan  
 35 bevatten, zoals vulstoffen, versterkende vezels, stabilisatoren, pigmenten en kleurstoffen, weekmakers, vormlosmiddelen, middelen voor het verbeteren van de kerfslagwaarde en brandvertragende middelen.

De onderstaande voorbeelden lichten de uitvinding toe.

#### Voorbeeld 1

#### Invoeren van eindgroepen

Men werkt in een dubbelwandige glazen reactor van 1 liter, die op 80° C verwarmd en continu geroerd wordt.

In de reactor brengt men 500 g van een oplossing van 30 gew.% polyfenyleenether (hier verder afgekort als PPE) in toluen. Bij deze oplossing voegt men eerst 8,7 g dimethylbutylamine en mengt dit goed met de oplossing. Daarna voegt men 6,8 g methacryloylchloride toe.

Men roert het mengsel 2 uren om een volledige omzetting te verkrijgen. De omzetting is volledig, als het met infrarood spectroscopie gemeten signaal van de OH-groep, dat oorspronkelijk in representatieve gevallen 700-800 ppm bedraagt, verminderd is tot minder dan 50 ppm. Het zo van eindgroepen voorziene PPE wordt geïsoleerd door neerslaan met een anti-oplosmiddel, bij voorkeur methanol, weer opgeslibd in schoon anti-oplosmiddel en bij 120° C onder verlaagde druk gedroogd.

De intrinsieke viscositeit van het van eindgroepen voorziene polymer meer is binnen de meetnauwkeurigheid niet veranderd t.o.v. het uitgangsprodukt. Een representatieve waarde voor zowel het uitgangsprodukt als het produkt met eindgroepen is 0,43 dl/g.

#### Voorbeeld 2

Monsters van het van methacryloyl-eindgroepen voorziene PPE worden verschillende tijden in een pers verhit. Van ieder monster werd het molecuulgewicht (MW) en de intrinsieke viscositeit (IV) in chloroform bepaald. De resultaten zijn weergegeven in de onderstaande tabel

Tabel A

Verblijfsduur in pers,	Temperatuur, 300°C		Temp. 320°C	
	MW	IV(ml/g)	MW	IV(ml/g)
25 minuten				
0	41000	42,7	41000	42,7
2	99000	78,2	-	-
4	119000	98,4	134000	99,1
30 6	134000	105,6	-	-
10	137000	104,2	(*)	(*)

(\*) niet volledig oplosbaar

Als controle wordt een niet van eindgroepen voorzien PPE gebruikt. De IV van het ongeperste poeder bedroeg 44,7 ml/g en na de vormbehandeling in de pers bedroeg de IV 54,2 ml/g, wat de normale IV-verhoging in de pers is.

#### Voorbeeld 3

Er werden proeven met verschillende PPE-monsters uitgevoerd betreffende het oplossen in trichlooretheen.

De resultaten zijn vermeld in de onderstaande tabel.

Tabel B

Monster	Tijd tot zichtbaar oplossen, min
5 PPE na spuitgieten	1
Met 30 % glasvezels gevuld PPE volgens Radlite proces a) Van methacrylaat-eindgroepen voorzien PPE na verhitting:	1
10 4 minuten op 300° C	2
6 minuten op 300° C	5,5
10 minuten op 300° C	> 10
4 minuten op 320° C	> 15
a) Een dispersie van PPE in glasvezels wordt op een mat aangebracht en 15 bij hoge temperatuur geperst.	

Uit de bovenstaande resultaten blijkt, dat terwijl een hoog percentage glasvezels geen invloed uitoefent op het tijdsverloop tot zichtbaar oplossen van het PPE optreedt, de invoering van de eindgroepen volgens de uitvinding in dit opzicht een spectaculair effect heeft.

20

25

30

35

40

CONCLUSIES:

1. Materiaal op basis van een van polymeriseerbare eindgroepen voorziene polyfenyleenether, met het kenmerk, dat de polymeriseerbare eindgroep een rest van een eventueel gesubstitueerd acrylzuur is.
- 5 2. Van polymeriseerbare eindgroepen voorziene polyfenyleenether volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eindgroep een rest van acryl- of methacrylzuur is.
3. Voorwerpen, in het bijzonder platen voor gedrukte bedrading en foelies, vervaardigd onder toepassing van een materiaal volgens conclusie 1 of 2.
- 10 4. Werkwijze ter bereiding van een van polymeriseerbare eindgroepen voorziene polyfenyleenether volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de eindstandige fenolische hydroxylgroepen van de polyfenyleenether in fenolaatgroepen omzet en het verkregen produkt met een eventueel gesubstitueerd acrylzuur of met een reaktief derivaat daarvan laat reageren.
- 15 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men als reaktief derivaat (meth)acryloylchloride kiest.
6. Werkwijze ter vervaardiging van vormstukken uit polyfenyleenether met verhoogde bestandheid tegen oplosmiddel, met het kenmerk, dat men een van eindgroepen voorziene polyfenyleenether volgens conclusie 1 of 2 aan een vormbehandeling onder verhitting en druk onderwerpt.
- 20 7. Werkwijze ter vervaardiging van foelies uit polyfenyleenether met verhoogde bestandheid tegen oplosmiddel, met het kenmerk, dat men een van eindgroepen voorziene polyfenyleenether volgens conclusie 1 of 2 uit een oplossing tot een foelie giet en de foelie vervolgens met behulp van een peroxidekatalysator of actieve straling verder polymeriseert.
- 25

30

35

40

68020000